

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055470

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 2000-240521

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 09.08.2000

(72)Inventor : HORIUCHI TAMOTSU
HIROTA NOBUAKI
TORITSUKA KOICHI
OKAJI MAKOTO**(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and capable of exhibiting stable performance even after repeated use.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor with a photosensitive layer on an electrically conductive substrate, a specified phthalocyanine composition and one or more electric charge generating materials selected from specified bisazo pigments, perylene pigments and polycyclic quinone pigments are contained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55470

(P2002-55470A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷ G 0 3 G 5/06	識別記号 3 7 1 3 4 5 3 4 7 3 5 1 3 7 6	F I G 0 3 G 5/06	データベース(参考) 2 H 0 6 8 3 4 5 Z 3 4 7 B 3 5 1 A 3 7 6
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 35 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号 特願2000-240521(P2000-240521)	(71) 出願人 00005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 (72) 発明者 堀内 保 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 (72) 発明者 廣田 展章 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 (72) 発明者 島塚 光一 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内		
(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000.8.9)	最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

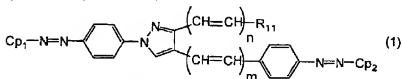
(57) 【要約】

【課題】 高感度で、かつ繰返し使用しても安定な性能を発揮できる電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、特定のフタロシアニン組成物と少なくとも一種以上の特定のビスアゾ顔料、ペリレン顔料及び多環キノン系顔料の何れかの電荷発生物質を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

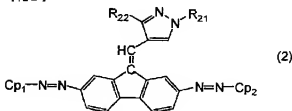
【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有するフタロシアニン組成物と、下記式 (1) で示されるアゾ顔料の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(一般式 (1) において、 R_{11} は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルキル基または複素環を示し、 m は 0~2 の整数、 n は 0 または 1 である。また、 Cp_1 、 Cp_2 はカブラー残基を示し、同一であっても異なってもよい。)

【請求項 2】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有するフタロシアニン組成物と、下記式 (2) で示されるアゾ顔料の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 2】



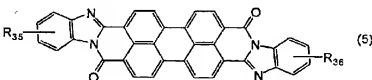
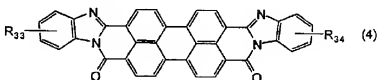
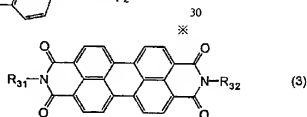
* 7. 3° にピークを有するフタロシアニン組成物と、下記式 (1) で示されるアゾ顔料の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】

※ (一般式 (2) において、 R_{11} は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルキル基または複素環を示し、 R_{12} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルキル基または複素環を示す。また、 Cp_1 、 Cp_2 はカブラー残基を示し、同一であっても異なってもよい。)

【請求項 3】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有するフタロシアニン組成物と、下記式 (3) ~ (5) で示されるペレン系顔料の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 3】



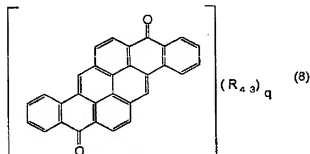
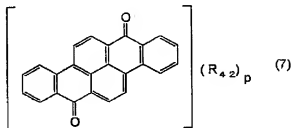
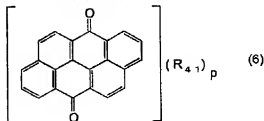
(一般式 (3) ~ (5) において、 R_{31} 、 R_{32} は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルキル基または複素環を示し、同一であっても異なってもよい。R

$33 \sim \text{R}_{36}$ は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアン基または置換基を有していてもよいアルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。)

【請求項4】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、 $CuK\alpha 1.541\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有するフタロシアニン組成物と、下*

* 式(6)～(8)で示される多環キノン系顔料の少なくとも1種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化4】



(一般式(6)～(8)において、 $R_{41} \sim R_{43}$ は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または置換基を有してもよいアルキル基を示し、同一でも異なってもよい。 p は1～4、 q は1～6の整数を示す。)

【請求項5】 前記フタロシアニン組成物が、少なくとも水と芳香族化合物を含有する溶媒中で処理することにより、結晶形を変換したフタロシアニン組成物であることを特徴とする請求項1～4の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高感度でかつ繰り返し特性に優れる電子写真に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式の利用は複写機の分野に限らず、印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の、従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。また最近では光導電性材料の電子写真感光体以外の用途、例えば静電記

録素子、センサー材料、EL素子等への応用も検討され始めた。従って光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコン等が知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点も有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】 これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可換性も優れていて、少量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易である等の利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】 ところで、電子写真技術に於て使用される

感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1) 暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2) 得られた帯電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないこと、(3) 光の照射によって帯電荷の放電(光減衰)が速やかであること、(4) 光照射後の残留帯電が少ないこと等である。

【0005】しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可塑性、接着性が十分でなく、また上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

【0006】一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤等を選択することにより、皮膜性や接着性、可塑性等機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】このような点を改良するために電荷発生機能と電荷輸送機能とを兼ねる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン染料、スクエアリウム系染料、アゾ染料、ペリレン系染料等の多種の物質が検討され、中でもアゾ染料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ染料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかにしていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適な構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0009】また、近年従来の白色光のかわりにレーザー光を光源として、高速度、高画質化、ノンインパクト化を長所としたレーザービームプリンター等が、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐える材料の開発が要望されている。特にレーザー光の中でも近年コンパクトディスク、光ディスク等への応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーは、コンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンター分野でも積極的に応用されてきた。この場合の光源の波長は780～830nm前後であることから、近赤外領域に高感度な特性を有する感光体の開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアニン類を使用した感光体の開発が盛んに行われている。

【0010】フタロシアニン類は、中心金属の種類によ

り吸収スペクトルや光導電性が異なるだけでなく、同じ中心金属を有するフタロシアニンでも、結晶形によってこれらの諸特性に差が生じ、特定の結晶形が電子写真感光体には選択されていることが報告されている。

【0011】チタニルオキシフタロシアニン(以下、「TiOPc」と略記する)を例にとると、特開昭61-217050号公報では、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.6° 、 10.2° 、 22.3° 、 25.3° 、 28.6° に主たる回折ピークを有する α 形TiOPc、特開昭62-67094号公報には 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に主たる回折ピークを有する β 形TiOPcが報告されているが、これらは要求される高い特性を十分満足していない。

【0012】X線回折スペクトルのブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 2.7° にピークを有するものに限ってみても、特開昭62-67094号公報にはTiOPcと無金属フタロシアニン(以下、「H₂Pc」と略記する)からなる α 形TiOPc組成物が、特開平1-17066号公報には 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° 、 27.3° に主たる回折ピークを有する、比較的良好的感度を示すY形TiOPcが報告されているが、分散時に他の結晶形へ転移してしまうことや分散液の経時安定性等に問題がある。

【0013】また、2種以上のフタロシアニンからの混晶、あるいは単独に混合したものを電子写真感光体の電荷発生物質として用いることも報告されている。例として特開平1-142659号公報には α 形TiOPcと無金属フタロシアニン(以下、「H₂Pc」と略記する)からなる α 形TiOPc組成物が、特開平2-170166号公報には中心金属の異なる2種以上のフタロシアニンからなる混晶が、特開平2-272067号公報にはTiOPcとH₂PcからなるX形H₂Pc組成物が、特開平4-351673号公報にはTiOPcとヒドロキシメタルフタロシアニンの混晶結晶が、そして特開平8-67829号公報にはX線回折スペクトルにおけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.8° 、 7.4° 、 15.0° 、 24.7° 、 26.2° 、 27.2° に主たる回折ピークを有するTiOPcとH₂Pcの混晶体が報告されている。しかし、これらも要求される特性を有していない。

【0014】以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0015】また、TiOPcとその他特定の電荷発生物質とを併用して諸特性を向上させる方法として、特開平3-37656号公報、特開平3-255456号公報、特開平4-163558号公報、特開平5-665

95号公報、特開平7-114196号公報あるいはAppl. Phys. Lett., 58, 1062(1991)等から報告されているが、先に挙げる感光体としての要求される基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、帯電電位が高く高感度で、かつ繰返し使用しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、導電性支持体上に、感光層を有する電子写真感光体において、該感光層がCuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$)が7.0 $^\circ$ 、9.0 $^\circ$ 、14.1 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、23.7 $^\circ$ 、27.3 $^\circ$ にピークを有するフタロシアニン組成物と特定の電荷発生物質を含有することを特徴とするものである。

【0018】一般式(1)において、R₁₁は水素原子、置換記を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アラルキル基または複素環を示し、mは0~2の整数、nは0または1である。また、C_{p1}、C_{p2}はカブラー残基を示し、同一であって

も異なってもよい。

【0019】R₁₁の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、フェニル基、ナフチル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基、フリル基、チエニル基等の複素環基を挙げることができる。

【0020】一般式(2)において、R₁₁は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アラルキル基または複素環を示す。また、C_{p1}、C_{p2}はカブラー残基を示し、同一であっても異なってもよい。











【0021】R₁₁の具体例としては、上述のアルキル基、上述のアリール基、アラルキル基、複素環基を挙げることができる。R₁₂の具体例としては、上述のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環基を挙げることができる。

【0022】一般式(1)及び(2)においてカブラー残基C_{p1}、C_{p2}の具体例としては、表1~14に示されるものが挙げられる。

【0023】











【表1】

20











Cp1, Cp2 -R'					
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25











【0024】

【表2】

$\begin{array}{c} \text{Cp1, Cp2} \\ \text{---} \\ \text{R}' \end{array}$					
	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30
	A-31	A-32	A-33	A-34	A-35
	A-36	A-37	A-38	A-39	A-40
	A-41	A-42	A-43	A-44	A-45
	A-46	A-47	A-48	A-49	A-50

〔表3〕











$\begin{array}{c} \text{Cp1, Cp2} \\ \text{---R'---} \end{array}$					
	A-51	A-52	A-53	A-54	A-55
	A-56	A-57	A-58	A-59	A-60
	A-61	A-62	A-63	A-64	A-65
	A-66	A-67	A-68	A-69	A-70
	A-71	A-72	A-73	A-74	A-75











<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">Cp1, Cp2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">R'</div> </div>					
	A-76	A-77	A-78	A-79	A-80
	A-81	A-82	A-83	A-84	A-85
	A-86	A-87	A-88	A-89	A-90
	A-91	A-92	A-93	A-94	A-95
	A-96	A-97	A-98	A-99	A-100

$\begin{array}{c} \text{Cp}_1, \text{Cp}_2 \\ \text{---R'} \end{array}$					
	A-101	A-102	A-103	A-104	A-105
	A-106	A-107	A-108	A-109	A-110
	A-111	A-112	A-113	A-114	A-115
	A-116	A-117	A-118	A-119	A-120
	A-121	A-122	A-123	A-124	A-125

[0028]





























【表6】

Cp_1, Cp_2 -R'					
	A-126	A-127	A-128	A-129	A-130
	A-131	A-132	A-133	A-134	A-135
	A-136	A-137	A-138	A-139	A-140
	A-141	A-142	A-143	A-144	A-145
	A-146	A-147	A-148	A-149	A-150

-R'	Op1, Op2					
		A-151	A-152	A-153	A-154	A-155
		A-156	A-157	A-158	A-159	A-160
		A-161	A-162	A-163	A-164	A-165
		A-166	A-167	A-168	A-169	A-170
		A-171	A-172	A-173	A-174	A-175









[0030]





































[表8]











Op ₁ , Op ₂ -R'	Chemical Structure	A-176	A-177	A-178	A-179	A-180
						
						
						
						

【表9】

Cp_1, Cp_2 -R'					
	A-201	A-202	A-203	A-204	A-205
	A-206	A-207	A-208	A-209	A-210
	A-211	A-212	A-213	A-214	A-215
	A-216	A-217	A-218	A-219	A-220
	A-221	A-222	A-223	A-224	A-225











<div> <div> Cp1, Cp2 R' </div> </div>					
$-\text{CH}_3$	A-251	A-252	A-253	A-254	A-255
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	A-256	A-257	A-258	A-259	A-260
	A-261	A-262	A-263	A-264	A-265
	A-266	A-267	A-268	A-269	A-270
	A-271	A-272	A-273	A-274	A-275

Op1, Op2 -R'	Op1, Op2 -R'	Op1, Op2 -R'	Op1, Op2 -R'	Op1, Op2 -R'	Op1, Op2 -R'
					
					
					
					
					
					

				
	A-301	A-302	A-303	A-304
	A-305	A-306	A-307	A-308
	A-309	A-310	A-311	A-312
	A-313	A-314	A-315	A-316
	A-317	A-318	A-319	A-320

【0036】

* * 【表14】






				
	A-321	A-322	A-323	A-324
	A-325	A-326	A-327	A-328
	A-329	A-330	A-331	A-332
	A-333	A-334	A-335	A-336
	A-337	A-338	A-339	A-340



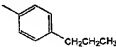

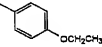



【0037】本発明の一般式(1)で示されるビスアゾ顔料の具体例としては、例えば表15及び16に示されるものが挙げられる。式中、Cp₁、Cp₂はカブラー残

基を示し、同一であっても異なってもよい。

【0038】

【表15】

例示化合物	m	n	R ₁₁
B-1	0	0	—H
B-2	0	0	—CH_3
B-3	0	0	
B-4	0	0	
B-5	0	0	
B-6	0	1	
B-7	1	0	$\text{—SCH}_2\text{CH}_3$
B-8	1	0	






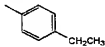

例示化合物	m	n	R ₁₁
B-9	1	0	
B-10	1	0	
B-11	1	0	
B-12	1	0	
B-13	1	1	
B-14	1	1	
B-15	2	0	
B-16	2	1	

【0040】本発明の一般式(2)で示されるビスアゾ顔料の具体例としては、例えば表17及び18に示されるものが挙げられる。式中、C_{p1}、C_{p2}はカブラー残

基を示し、同一であっても異なってもよい。

【0041】

【表17】

例示化合物	R ₂₁	R ₂₂
C-1	—CH_3	—H
C-2	—CH_3	—CH_3
C-3		—H
C-4		—H
C-5		—H
C-6		
C-7	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
C-8		$\text{—CH}_2\text{CH}_3$

例示化合物	R ₂₁	R ₂₂
C-9		
C-10		
C-11		
C-12		
C-13		
C-14		
C-15		
C-16		

【0043】一般式(3)～(5)において、R₃₁、R₃₂は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環を示し、同一でも異なってもよい。R₃₃～R₃₆は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または置換基を有してもよいアルキル基を示し、同一でも異なってもよい。












【0044】R₃₁、R₃₂の具体例としては、上述のアルキル基、上述のアリール基、上述のアラルキル基、上述

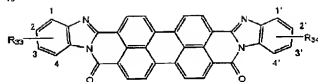
の複素環基を挙げることができる。R₃₃～R₃₆の具体例としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、上述のアルキル基を挙げることができる。

【0045】本発明の一般式(3)～(5)で示されるペリレン系顔料の具体例としては、例えば表19～21に示されるものが挙げられる。

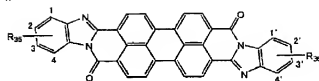
【0046】

【表19】

例示化合物	R ₃₁	R ₃₂
D-1	—CH_3	—CH_3
D-2	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$
D-3		
D-4		
D-5		—CH_3
D-6		
D-7	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 
D-8		



例示化合物	R ₃₃	R ₃₄
D-7	—H	—H
D-8	—H	2'—CH ₃
D-9	2—CH ₃	2'—CH ₃
D-10	3—CH ₂ CH ₃	3'—CH ₂ CH ₃
D-11	1—Cl	4'—Cl
D-12	2—OCH ₃	2'—NO ₂



例示化合物	R ₃₅	R ₃₆
D-13	—H	—H
D-14	—H	1'—CH ₃
D-15	2—CH ₃	2'—CH ₃
D-16	3—CH ₂ CH ₃	3'—CN
D-17	2,3—Cl ₂	2',3'—Cl ₂
D-18	2—NO ₂	2'—NO ₂

【0049】一般式(6)～(8)において、R₃₁～R₃₄は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または置換基を有してもよいアルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。pは1～4、qは1～6の整数である。

【0050】R₃₁～R₃₄の具体例としては、水素原子、上述のハロゲン原子、上述のアルキル基を挙げることができる。

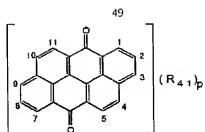
【0051】本発明の一般式(6)～(8)で示される多環キノン系顔料の具体例としては例えば表22～24に示されるものが挙げられる。

【0052】

【表22】

(26)

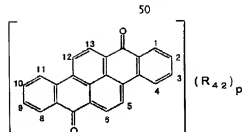
特開 2002-55470



例示化合物	R ₄₁
E-1	—H
E-2	4—CH ₃
E-3	4, 10—(CN) ₂
E-4	3, 9—(NO ₂) ₂
E-5	4, 10—Br ₂
E-6	2, 4, 8, 10—Cl ₄

[0053]

[表23]



10

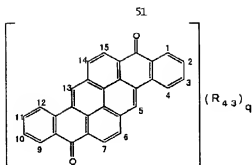
20

30

例示化合物	R ₄₂
E-7	—H
E-8	3—CH ₃
E-9	2, 9—(CN) ₂
E-10	4, 11—(NO ₂) ₂
E-11	6, 13—Cl ₂
E-12	1, 6, 8, 13—Br ₄

[0054]

[表24]



例示化合物	R ₄₃
E-13	—H
E-14	2—CN
E-15	2, 10—(CH ₃) ₂
E-16	5, 13—(NO ₂) ₂
E-17	3, 11—Br ₂
E-18	2, 3, 6, 10, 11, 14—Cl ₆

【0055】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるフタロシアニン類は、公知の製造方法を使用することができる。製造方法としては、F.H.Moser, A.L.Thomas著「Phthalocyanine Compounds」(1965年)に製造方法が記載されており、この方法に従えばフタロシアニン類は容易に得られる。TiOPcを例にとれば、フタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応による製造方法、あるいはPB85172、FIAT、FINAL REPORT 1313、Feb. 1, 1948や特開平1-142658号公報、特開平1-221461号公報に記載されている、1, 3-ジイミノイソインドリンとテトラルコキシチタンとの反応により製造する方法等が挙げられる。また、反応に用いる有機溶媒としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレン

グリコールジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

【0056】上述の方法によって得たフタロシアニン類を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、あるいは水等により精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン類が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱蒸留法、昇華法等がある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であれば何れでもよい。

【0057】本発明のフタロシアニン組成物はTiOPcとH₂Pcを含有しているが、TiOPcとH₂Pc以外のフタロシアニン類を更に含有してもよい。その含有してもよいフタロシアニン類としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでもよい。誘導体とは、フタロシアニンのイソインドール環に置換基を有するもの、あるいは中心金属に配位子を有するものを挙げることができる。含有してもよいフタロシアニン類の具体例としてはH₂Pc類、TiOPc類、バナジルフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン類、リチウムフタロシアニン類、ナトリウムフタロシアニン類、カリウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類、ハフニウムフタロシアニン類、マグネシウムフタロシアニン類、スズフタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、鉄フタロシアニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、銀フタロシアニン類、金フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、ルテチウムフタロシアニン類、パラジウムフタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン類、チタニルナフタロシアニン類等が挙げられる。特にこの中でもバナジルオキシフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンが好ましい。

【0058】本発明のフタロシアニン組成物におけるTiOPcとTiOPc以外のフタロシアニン類の比率

は、TiOPc 100 重量部に対して、TiOPc 以外のフタロシアニン類は 0.1 重量部以上、50 重量部以下が好ましく、1 重量部以上、40 重量部以下がより好ましい。TiOPc 以外のフタロシアニン類としては、H₂Pc 単独、あるいは先に示したフタロシアニン類と H₂Pc の混合でもよい。混合する場合の比率は、H₂Pc 100 重量部に対して 100 重量部以下が好ましく、50 重量部以下がより好ましい。

【0059】本発明で使用されるアモルファス性フタロシアニン組成物、アモルファス性 TiOPc、あるいはアモルファス性 H₂Pc のアモルファス化方法は、機械的摩砕法、あるいはアジッドベーススティング法等、アモルファス化できるものであれば何れでもよい。機械的摩砕処理としては、ボールミル、自動乳鉢、ペイントコンディショナー等における乾式ミリング方法が挙げられる。摩砕助剤としてはガラスビーズ、ジルコニアビーズ、あるいは食塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アジッドベーススティング法としては、フタロシアニン類を硫酸等の強酸に溶解し、その溶液を水等の貧溶媒に注ぎ込んで粒子化する方法である。

また、アモルファス化する前のフタロシアニン類の結晶形は、何を使用しても構わない。

【0060】本発明のフタロシアニン組成物へ結晶転移させる際に必要な芳香族化合物の具体例としては、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、m-ターフェニル、あるいはクメン等の芳香族炭化水素系化合物、クロロベンゼン、プロモベンゼン、あるいはo-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系化合物、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、あるいはN-エチルカルバゾール等の芳香族ヘテロ環化合物を挙げることができる。これらの芳香族化合物は、常温で液体状態、あるいは固体状態の何れを形成していてもよいが、融点が 100℃以下であることが好ましい。これらは単独、あるいは2種以上の混合として使用することができる。

【0061】また、芳香族化合物は種々の有機溶媒と組み合わせることが可能である。組み合わせることができる有機溶媒として具体的には、メタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルセチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、辛酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチキエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド（以下「DMF」と略記する）、N,N-ジメチルセチルアミド、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、あるいはトリクロロエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1、

5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、あるいはテルビノレン等の脂肪族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合溶媒として使用することができる。

【0062】フタロシアニン組成物へ結晶転移させる際の、フタロシアニン類と水の比は、フタロシアニン類 1 重量部に対して、2 重量部以上、100 重量部以下が好ましいが、フタロシアニン類を分散できる範囲であればこの範囲に限定されるものではない。同様に、フタロシアニン類と芳香族化合物の比は、フタロシアニン類 100 重量部に対して、芳香族化合物 10 重量部以上、500 重量部以下が好ましく、50 重量部以上、500 重量部以下がより好ましい。また、芳香族化合物と有機溶媒を併用して結晶転移する場合、芳香族化合物と有機溶媒の比は、芳香族化合物 100 重量部に対して、100 重量部以下が好ましく、200 重量部以下がより好ましい。

【0063】転移する温度としては 80℃以上が好ましく、更に攪拌しながら行うことがより好ましい。攪拌する方法としては、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、反応イーター、ディスペンサー、あるいは超音波分散等が挙げられるが、攪拌処理を行えば何でもよく、これらに限定されるものではない。転移に要する時間は、5 分以上、120 時間以下が好ましく、10 秒以上、50 時間以下がより好ましく、1 分以上、50 時間が更に好ましい。

【0064】また、場合によっては界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、カチオン系、ノニオン系、あるいはアニオン系の何れでもよい。添加量としては、フタロシアニン組成物 100 重量部に対して 0.001 重量部以上、50 重量部以下が好ましく、0.5 重量部以上、5 重量部以下がより好ましい。

【0065】次に本発明による合成法を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0066】合成例 1

フタロジニトリル 2.0 g を α -クロロナフタレン 20 ml に溶かし、窒素雰囲気下、四塩化チタン 9.0 g を滴下した。滴下終了後、240℃で加熱攪拌した。3 時間後反応を停止し、析出した結晶を濾取し、 α -クロロナフタレン、メタノールでよく洗浄してジクロロチタニルフタロシアニンを得た。このジクロロチタニルフタロシアニンを、濃アンモニア水 150 ml と共に、攪拌下、加熱環流した。1 時間後に反応を停止し、結晶を濾取して TiOPc を 17.4 g 得た。

【0067】合成例 2

合成例 1 で得られた TiOPc 1.0 g を、約 2℃に冷却した濃硫酸 100 ml にゆっくりと加えて溶解させた。この溶液を冷却した氷水 1000 ml にゆっくりと

注ぎ込んで結晶を析出させた。結晶を濾取し、中性になるまで水で洗浄して 9.3 g の結晶を得た。

【0068】合成例 3

合成例 1 で得られた TiOPe10 0.0 g を、 H_2Pc (大日精化製 MCP-80) 10.0 g のみに変更した以外は合成例 2 と同様にしてアソッドベースティング処理を行った。その結果 9.5 g の結晶を得た。

【0069】合成例 4 $\text{CuK}\alpha$ 1.541 nm ストームの X 線に対するブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有することを特徴とするフタロシメ

測定条件	X線管球	: Cu
	電圧	: 40.0 kV
	電流	: 100.0 mA
	スタート角度	: 3.0°
	ストップ角度	: 40.0°
	ステップ角度	: 0.02°

図 1 より、この結晶形はブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.3° にピークを有していることがわかる。

【0070】合成例 5 例示化合物: 表 16 の B-11 (C_{p1} 、 C_{p2} = A-21) の合成

構造式 (9) で示されるジアミノ化合物 0.78 g を DMF 40 ml、1N 塩酸 12 ml に溶解し、亜硝酸ナトリウム 0.30 g を水 2 ml に溶解した水溶液を反応温度が 5°C を越えないように氷冷下攪拌しながら 10 分間かけて滴下した。約 1 時間攪拌した後、42% ホウフッ素

* アニン組成物の合成

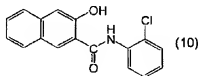
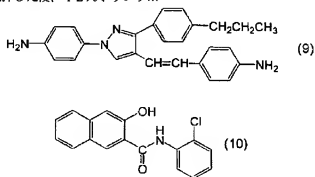
合成例 2 で得たアモルファス性 TiOPe0 7 g と合成例 3 で得たアモルファス性 $\text{H}_2\text{Pc0}$ 3 g の混合物を 100 ml フラスコに入れ、 90°C で加熱攪拌した。10 分後、ナフタレン 2.0 g を添加し、引き続き同温で加熱攪拌した。1 時間後に反応を停止し室温まで放冷した。結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。その結果、0.9 g の結晶が得られた。得られた結晶形は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折スペクトル (理学電機製 X 線回折装置 RAD-C システム) を測定することにより結晶形を確認した。測定結果を図 1 に示す。

※ 化水素酸 10 ml を加えて析出したテトラゾニウム塩を濾取した。これと構造式 (10) で示される化合物 1.

19 g を DMF 200 ml に溶解し、酢酸ナトリウム 1.48 g を水 10 ml に溶解した水溶液を $5 \sim 10^\circ\text{C}$ で 5 分間かけて滴下した。同温で 2 時間、更に室温で 2 時間攪拌した後、析出物を濾取し、DMF、水、アセトン、各 300 ml で洗浄し、1.77 g の結晶が得られた。

【0071】

【化 5】

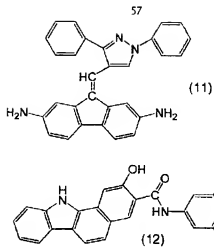


【0072】合成例 6 例示化合物: 表 17 の C-6 (C_{p1} 、 C_{p2} = A-185) の合成

構造式 (9) で示されるジアミノ化合物 0.30 g を、構造式 (11) で示されるジアミノ化合物 0.73 g に、また構造式 (10) で示される化合物 1.19 g を、構造式 (12) で示される化合物 1.95 g に変更した以外は合成例 5 と同様にしてビスアゾ顔料を作製した。その結果、1.91 g の結晶が得られた。

【0073】

【化 6】



【0074】前記一般式(3)、(4)、(5)で示されるペリレン系顔料は公知の方法、例えば反応に不活性な有機溶媒中で、ペリレンテトラカルボン酸二水和物と対応するアミノ化合物を脱水縮合することによって合成できる。

【0075】前記一般式(6)で示されるアンスアンソロン系顔料は公知の方法、例えば硫酸中、1,1'-ジナフチル-8,8'-ジカルボン酸を脱水縮合することにより合成することができる。前記一般式(7)で示されるジベンズピレン系顔料は公知の方法、例えば反応に不活性な有機溶媒中で、1,5-ジベンゾイルナフタレンを塩化アルミニウム触媒で自己縮合させることにより合成することができる。前記一般式(8)で示されるピラントロン系顔料は公知の方法、例えば酢酸中、1,1'-ジアントラキノリル-2,2'-ジカルボン酸を無水クロム酸触媒で酸化縮合することにより合成することができる。

【0076】本発明の電子写真感光体の形態は、その何れを用いることもできる。例えば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、及びフィルム形成性結着剤樹脂からなる感光層を設けたものがある。また、導電性支持体上に、電荷発生物質と結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体も知られている。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層とも構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。本発明の化合物を用いて感光体を作製する支持体としては、金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙やプラスチックフィルムのシート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体等が使用される。

【0077】本発明で使用するCuK α 1.541 λ X線に対するブラッグ角(2 θ ±0.2°)が7.0°、9.0°、14.1°、18.0°、23.7°、27.3°にピークを有するフタロシアニン

組成物と一般式(1)～(8)の電荷発生物質との混合比は混合する電荷発生物質の種類によって感光体の必要とされる特性を考慮して、その最適値を個々に設定することができるが、フタロシアニン組成物1重量部に対して0.001～2.0重量部が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。

【0078】本発明の感光層を形成するために用いるバインダーであるフィルム形成性結着剤樹脂としては、利用分野に応じて種々のものが挙げられる。例えば複写用感光体の用途では、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・クロトン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキシサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂あるいはポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等は感光体としての電位特性に優れている。また、これらの樹脂は、単独あるいは共重合体の何れでもよく、これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0079】感光層に含まれるこれらの樹脂は、フタロシアニン組成物に対して10～500重量%が好ましく、50～150重量%がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。

【0080】これらのバインダーの中には、引っ張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル(例えばDOP、DBP等)、リン酸エステル(例えばTCP、TOP等)、セバシ酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合はバインダー100重量部に対し20重量部以下が好ましい。

【0081】その他、感光体中への添加物として酸化防止剤やカル防止剤等、塗工性の改良のためレベリング剤等を必要に応じて添加することができる。

【0082】本発明の感光体に使用される電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報等に表示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等に表示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等に表示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等に表示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等に表示されているオキサジアゾール類、特開昭57-8445号公報等に表示されているチトラリールベンジジン類、特開昭58-65440号公報、あるいは特開昭60-98437号公

報に示されているスチルベン類等を挙げることができる。その中でも、本発明に使用される電荷輸送物質としては、特開昭60-24553号公報、特開平2-96767号公報、特開平2-183260号公報、並びに特開平2-226160号公報に示されているヒドラゾン類、特開平2-51162号公報、並びに特開平3-75660号公報に示されているスチルベン類が特に好ましい。また、これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0083】一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン、あるいは1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5'-ジオキシド等がある。これらの電荷輸送物質は単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0084】また、更に増光効果を増大させる増感剤として、ある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキン、1-ニトロアントラキノ、1-クロロ1, 9-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェアントレンキノン等のキノン類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3, 5-ジニトロベンゾフェノン、あるいは3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テレフタルマロニトリル、9-アントリルメチリデンマロニトリル、4-ニトロベンズアルマロニトリル、あるいは4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンズアルマロニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルファリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)ファリド、あるいは3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロファリド等のファリド類等を挙げることができる。

【0085】電荷輸送層に含有されるこれらのバインダーは、電荷輸送物質1重量部に対して0.001重量部以上、20重量部以下が好ましく、0.01重量部以上、5重量部以下がより好ましい。バインダーの比率が高すぎると感度が低下し、また、バインダーの比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

【0086】本発明の電子写真感光体は、形態に応じて上記の種々の添加物質を溶媒中に溶解または分散し、その塗液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。分散液を調製する際に好ましい溶媒としては、水、メタノール、エタノー

ル、あるいはイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、半酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、あるいはアニソール等のエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、DMF、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは α -クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタナ、1, 5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒を挙げることができる。特に中でも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素系溶媒が好ましく、これらは単独、あるいは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

【0087】

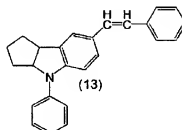
【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0088】実施例1

合成例5で得たフタロシアニン組成物0.9重量部、例示化合物B-11(C₁₀H₈, C₁₀H₈=A-21)0.1重量部、ポリエステル樹脂(東洋紡製パイロン220)1重量部、メチルエチルケトン100重量部をガラスビーズと共に、レッドデビル社製ペイントコンディショナーを用いて1時間分散した。得られた分散液を、アブリケターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2 μ mの電荷発生層を形成した。次に例示化合物(13)をポリアリレート樹脂(ユニチカ製U-ポリマー)と1:1の重量比で混合し、ジクロロエタンを溶媒として10重量%の溶液を調製し、上記の電荷発生層の上にアブリケターで塗布して膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0089】

【化7】



【0090】この様に作製した積層型感光体につい

て、静電記録試装置（川口電機製 E P A - 8200）を用いて電子写真特性の評価を行なった。

測定条件：印加電圧 - 4.7 kV、スタティック No. 3（ターンテーブルの回転スピードモード：10 m/m in）。その結果、帯電電位（V₀）が -750 V、半減露光量（E_{1/2}）が 0.47 ルックス・秒と非常に高感度の値を示した。

【0091】更に同装置を用いて、帯電-除電（除電光：白色光で 400 ルックス×1 秒照射）を 1 サイクルとする繰返し使用に対する特性評価を行った。1000 回での繰返しによる帯電電位の変化を求めたところ、1 回目の帯電電位（V₀）-750 V に対し、1000 回目の帯電電位（V₀）は -740 V であり、繰返しによ

* 電位の低下がほとんどなく安定した特性を示した。また、1 回目の半減露光量（E_{1/2}）0.47 ルックス・秒に対して 1000 回目の半減露光量（E_{1/2}）は 0.47 ルックス・秒と変化がなく優れた特性を示した。

【0092】実施例 2～15

実施例 1 のフタロシアニン組成物と例示化合物 B-11（C_{P1}、C_{P2}=A-21）の混合比率を表 25 に示す混合比率に、あるいは表 25 に示す例示化合物に変更した以外は実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に帯電電位（V₀）と半減露光量（E_{1/2}）を測定した。結果を表 25 に示す。

【0093】

【表 25】

実施例	例示化合物	フタロシアニン/例示化合物 (重量比)	1 回目		1000 回目	
			V ₀ (V)	E _{1/2} *	V ₀ (V)	E _{1/2} *
2	B-11 (C _{P1} , C _{P2} =A-21)	7/3	-755	0.49	-745	0.49
3	B-11 (C _{P1} , C _{P2} =A-21)	1/1	-780	0.48	-750	0.48
4	B-11 (C _{P1} , C _{P2} =A-21)	3/7	-755	0.48	-745	0.48
5	B-11 (C _{P1} , C _{P2} =A-21)	1/9	-770	0.49	-760	0.49
6	B-5 (C _{P1} , C _{P2} =A-6)	1/1	-750	0.49	-740	0.49
7	B-13 (C _{P1} , C _{P2} =A-303)	1/1	-755	0.50	-750	0.50
8	C-4 (C _{P1} =A-35, C _{P2} =A-45)	1/1	-760	0.48	-750	0.48
9	C-6 (C _{P1} , C _{P2} =A-155)	1/1	-760	0.48	-750	0.48
10	C-13 (C _{P1} =A-24, C _{P2} =A-3)	1/1	-775	0.49	-765	0.49
11	D-6	1/1	-750	0.49	-740	0.49
12	D-3: D-7=1:1	1/1	-760	0.48	-750	0.48
13	E-5	1/1	-755	0.50	-745	0.50
14	E-10	1/1	-750	0.49	-740	0.49
15	F-18	1/1	-750	0.49	-740	0.49

(*: ルックス・秒)

【0094】比較例 1

実施例 1 で用いたフタロシアニン組成物 0.9 重量部、例示化合物 B-11（C_{P1}、C_{P2}=A-21）0.1 重量部を、フタロシアニン組成物単独（1 重量部）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に帯電電位（V₀）と半減露光量（E_{1/2}）を測定した。その結果、帯電電位（V₀）が -740 V、半減露光量（E_{1/2}）が 0.51 ルックス・秒であり、感度がやや悪目であった。また、1000 回目の帯電電位（V₀）は -720 V、半減露光量（E_{1/2}）が 0.51 ルックス・秒であり、実施例 1 に比較して帯電電位の変化がやや大きいことがわかる。

【0095】比較例 2

実施例 1 で用いたフタロシアニン組成物 0.9 重量部、例示化合物 B-11（C_{P1}、C_{P2}=A-21）0.1 重量部を、例示化合物 B-11（C_{P1}、C_{P2}=A-21）単独（1 重量部）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に帯電電位

（V₀）と半減露光量（E_{1/2}）を測定した。その結果、帯電電位（V₀）が -805 V、半減露光量（E_{1/2}）が 0.55 ルックス・秒であり、感度がやや悪目であった。また、1000 回目の帯電電位（V₀）は -720 V、半減露光量（E_{1/2}）が 0.55 ルックス・秒であり、実施例 1 に比較して帯電電位の変化が大きかった。

【0096】比較例 3～8

比較例 2 で用いた例示化合物 B-11（C_{P1}、C_{P2}=A-21）を表 26 に示す例示化合物に変更した以外は、比較例 2 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に帯電電位（V₀）と半減露光量（E_{1/2}）を測定した。また、実施例 3 で用いたフタロシアニン組成物を、表 26 に示す TiOPC に変更した以外は、実施例 3 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に帯電電位（V₀）と半減露光量（E_{1/2}）を測定した。結果を表 26 に示す。

【0097】

【表 26】

比較例	電荷発生物質		フタロニン/例示化合物 (重量比)	1回目		1000回目	
	フタロシアンニン	例示化合物		V0 (V)	E1/2*	V0 (V)	E1/2*
3	—	B-5 (C ₂₁ , C ₂₂ =A-6)	0/1	-660	0.80	-660	0.89
4	—	C-4 (C ₂₁ , C ₂₂ =A-165)	0/1	-810	1.11	-705	1.09
5	—	D-6	0/1	-690	2.32	-650	2.18
6	—	E-5	0/1	-820	1.75	-710	1.71
7	α形TiOPc	B-11 (C ₂₁ , C ₂₂ =A-21)	1/1	-750	0.77	-740	1.11
8	γ形TiOPc	B-11 (C ₂₁ , C ₂₂ =A-21)	1/1	-750	0.54	-770	0.72

(*: ルックス・秒)

【0098】比較例1～6の結果から、実施例1～6、8、11及び13の混合系においては比較例1～6の単独系に比べ同等もしくは増感されており、また、繰り返しによる帯電電位の変化においても、実施例1～6、8、11及び13の混合系が比較例1～6の単独系よりも同等もしくは小さく、優れていることがわかる。また、α形TiOPc及びγ形TiOPcを用いた場合は、繰り返しによる感度劣化が大きかった。

【0099】実施例16

合成例5で得たフタロシアンニン組成物2.5重量部、例示化合物B-15 (C₂₁, C₂₂=A-41) 2.5重量部、テトラヒドロフラン100重量部をジルコニアビーズと共にボールミルで分散した。48時間後、こうして得た分散液に、(13)で示される化合物50重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製PCZ-200)100重量部、テトラヒドロフラン700重量部を加え、更にボールミルで30分間分散処理を行った。*

* 後、アブリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布し、膜厚約15 μmの感光層を形成した。この様にして作製した単層型感光体の電子写真特性を、実施例1と同様に評価した。ただし、印加電圧のみ+5 kVに変更した。その結果、1回目の帯電電位(V0)+435 V、半減露光量(E1/2)0.62ルックス・秒、1000回繰り返し後の帯電電位(V0)+415 V、半減露光量(E1/2)0.62ルックス・秒と優れた特性を示した。

【0100】実施例17～19

実施例16で用いた例示化合物B-15 (C₂₁, C₂₂=A-41)を表27に示す電荷発生物質に変更した以外は実施例16と同様に感光体を作製し、実施例16と同様に帯電電位(V0)と半減露光量(E1/2)を測定した。結果を表27に示す。

【0101】

【表27】

実施例	例示化合物	フタロニン/例示化合物 (重量比)	1回目		1000回目	
			V0 (V)	E1/2*	V0 (V)	E1/2*
17	C-14 (C ₂₁ , C ₂₂ =A-80)	1/1	+470	0.62	+460	0.62
18	D-7	1/1	+410	0.63	+400	0.63
19	E-7	1/1	+435	0.62	+425	0.62

(*: ルックス・秒)

【0102】比較例9

実施例16で用いたフタロシアンニン組成物2.5重量部、例示化合物B-15 (C₂₁, C₂₂=A-41) 2.5重量部を、合成例5で得たフタロシアンニン組成物単独(5重量部)に変更した以外は、実施例16と同様に感光体を作製し、帯電電位(V0)と半減露光量(E1/2)を測定した。その結果、帯電電位(V0)が+440 V、半減露光量(E1/2)が0.65ルックス・秒であり、感度が悪目であった。また、1000回目の帯電電位(V0)が+410 V、半減露光量(E1/2)が0.65ルックス・秒であり、実施例16の混合系に比較して電位変化がやや大きく、感度も若干劣っているこ

とがわかる。

【0103】比較例10

実施例16で用いたフタロシアンニン組成物2.5重量部、例示化合物B-15 (C₂₁, C₂₂=A-41) 2.5重量部を、例示化合物B-15 (C₂₁, C₂₂=A-41) 5重量部に変更した以外は、実施例16と同様に感光体を作製し、帯電電位(V0)と半減露光量(E1/2)を測定した。その結果、帯電電位(V0)が+500 V、半減露光量(E1/2)が0.91ルックス・秒であり、感度が悪目であった。また、1000回目の帯電電位(V0)が+420 V、半減露光量(E1/2)が0.92ルックス・秒であり、実施例16の混合系に

比較して電位変化がやや大きく、感度も劣っていることがわかる。

【0104】比較例 11～14

比較例 9 で用いたフタロシアニン組成物を、表 28 に示す例示化合物に変更した以外は比較例 9 と同様に感光体を作製し、実施例 18 と同様に帯電電位 (V0) と半減露光量 (E1/2) を測定した。また、比較例 14 とし *

※ て、フタロシアニン組成物を Y 形 TiOPc に変更した以外は実施例 18 と同様にして感光体を作製し、帯電電位 (V0) と半減露光量 (E1/2) を測定した。結果を表 28 に示す。

【0105】

【表 28】

比較例	電荷発生物質		フタロシアニン/例示化合物 (重量比)	1 回目		1000 回目	
	フタロシアニン	例示化合物		V0 (V)	E1/2*	V0 (V)	E1/2*
11	—	C-14 (Cp1, Cp2=A-B0)	0/1	+55.0	2.19	+50.0	2.03
12	—	D-7	0/1	+60.0	1.78	+40.0	1.65
13	—	E-7	0/1	+44.0	3.23	+40.5	3.77
14	Y形TiOPc	B-15 (Cp1, Cp2=A-41)	1/1	+40.0	0.71	+41.0	0.98

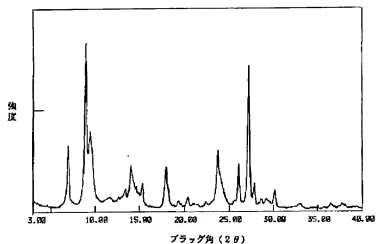
(※: ルックス・秒)

【0106】比較例 11～13 の結果から、実施例 17～19 の混合系は比較例 9、11～13 の単独系に比べて同等もしくは増感されており、また、繰り返しによる帯電電位の変化においても、実施例 17～19 の混合系は比較例 11～13 の単独系に比べて同等もしくは小さいことがわかる。また、比較例 14 の混合系は繰り返しによる感度劣化が大きかった。

【0107】

※

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.7
G 03 G 5/06

識別記号
380

F I
G 03 G 5/06

テーマコード (参考)

380

(35)

特開 2 0 0 2 - 5 5 4 7 0

(72)発明者 岡地 誠

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

F ターム(参考) ZH068 AA19 AA20 BA36 BA37 BA38
BA45 BA47